



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103732701 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201280034813. 1

(22) 申请日 2012. 06. 13

(30) 优先权数据

102011077492. 0 2011. 06. 14 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/061157 2012. 06. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/171936 DE 2012. 12. 20

(71) 申请人 拜耳技术服务有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 V·巴拉苏布拉马尼亚姆

D·路德哈特 F·西金 S·艾登

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C09D 11/52(2014. 01)

H01B 1/22(2006. 01)

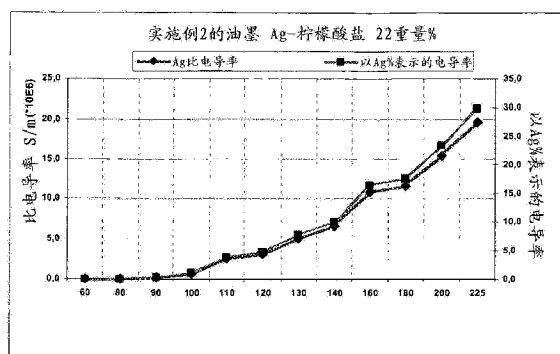
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备导电结构的含银水性油墨制剂和用于制备这种导电结构的喷墨印刷方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备导电结构的含银水性油墨制剂,其中所述制剂以双组份体系的形式提供,所述双组份体系由至少包含有机溶剂、添加剂和水的载体组分A和作为组分B的至少包含液体分散剂、经稳定的银纳米颗粒和静电分散体稳定剂的银纳米颗粒溶胶提供,并且由组分A和B组成的制剂至少包含 a) 1-50 重量%的有机溶剂, b) 0.005-12 重量%的添加剂,和 c) 40-70 重量%的水,以及 d) 15-50 重量%的经静电稳定的银纳米颗粒,其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量%。本发明还涉及用于制备这种油墨制剂的方法以及用于在基材上制备导电结构和/或涂层的方法,以及根据本发明的油墨制剂作为喷墨印刷机的油墨和/或用于制备导电结构和涂层的用途。



1. 用于制备导电结构的含银水性油墨制剂,其特征在于,所述制剂以单组份体系或双组份体系的形式提供,所述双组份体系由以下组成

- 至少包含有机溶剂、添加剂和水的载体组分 A,和
- 作为组分 B 的至少包含液体分散剂和经静电稳定的银纳米颗粒的银纳米颗粒溶胶,并且由组分 A 和 B 组成的制剂至少包含
 - a) 1-50 重量 % 的有机溶剂,
 - b) 0.005-12 重量 % 的添加剂,和
 - c) 40-70 重量 % 的水,以及
 - d) 15-50 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒

其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

2. 根据权利要求 1 所述的油墨制剂,其特征在于,采用具有至多 5 个碳原子的二羧酸或三羧酸或其盐作为静电分散体稳定剂从而稳定银纳米颗粒。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的油墨制剂,其特征在于,使用柠檬酸或柠檬酸盐用于银纳米颗粒的静电稳定。

4. 根据权利要求 1 至 3 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,其包含至少一种非离子型表面活性剂作为添加剂,所述至少一种非离子型表面活性剂选自烷基苯基聚氧化乙烯、聚氧化乙烯-嵌段-共聚物、炔属聚氧化乙烯、聚氧化乙烯-酯、聚氧化乙烯-二酯、聚氧化乙烯-胺、聚氧化乙烯-酰胺和二甲聚硅氧烷共聚醇。

5. 根据权利要求 1 至 4 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,其包含至少一种离子型表面活性剂作为添加剂,所述至少一种离子型表面活性剂选自基于磺酸盐的表面活性剂、基于膦酸盐的表面活性剂或羧酸盐。

6. 根据权利要求 1 至 5 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,其包含至少一种粘结剂,所述粘结剂为聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)。

7. 根据权利要求 1 至 6 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,其包含至少一种湿润剂,所述至少一种湿润剂为非离子型表面活性剂。

8. 根据权利要求 1 至 7 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,油墨制剂的表面张力为 $\geq 20\text{mN/m}$ 至 $\leq 70\text{mN/m}$ 。

9. 根据权利要求 1 至 8 至少一项所述的油墨制剂,其特征在于,制剂的粘度在 $\geq 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

10. 用于制备根据权利要求 1 至 9 至少一项所述的油墨制剂的方法,其特征在于,分开制备两种组分

- 至少包含有机溶剂、添加剂和水的载体组分 A,和
- 作为组分 B 的至少包含液体分散剂和经静电稳定的银纳米颗粒的银纳米颗粒溶胶,然后使其合并,使得由此获得的油墨制剂至少包含
 - a) 1-50 重量 % 的有机溶剂,
 - b) 0.005-12 重量 % 的添加剂,和
 - c) 40-70 重量 % 的水,以及

d) 15-50 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒

其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

11. 用于在基材上制备导电结构和 / 或涂层的方法, 其特征在于如下步骤

A) 提供基材,

B) 借助印刷, 特别是借助喷墨印刷在基材的至少一个表面上施涂根据权利要求 1 至 9 至少一项所述的油墨制剂,

C) 热处理经印刷的基材。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 热处理在 40°C 至 180°C 的温度范围内的至少一个温度下进行。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法, 其特征在于, 热处理进行 5 分钟至 1 小时的时间。

14. 在基材上特别是借助印刷方法由根据权利要求 1 至 9 任一项所述的油墨制剂可获得的导电结构和 / 或涂层。

15. 根据权利要求 1 至 9 任一项所述的油墨制剂作为喷墨印刷机的油墨和 / 或用于制备导电结构和 / 或导电涂层的用途。

用于制备导电结构的含银水性油墨制剂和用于制备这种导电结构的喷墨印刷方法

[0001] 本发明涉及特别是在柔性基材上特别通过喷墨印刷方法制备导电结构的含银水性油墨组合物,其中所述制剂以单组份体系或双组份体系的形式提供,所述双组份体系由载体组分 A 和作为组分 B 的包含经静电稳定的银纳米颗粒的银纳米颗粒溶胶组成。本发明还涉及可由根据本发明的可印刷油墨制剂获得的导电结构和油墨制剂作为喷墨印刷机的油墨的用途。

[0002] 可以考虑喷墨印刷方法 (inkjet printing) 和其它印刷方法作为用于施涂功能性材料的可供选择的可能性。喷墨印刷方法的优点在于,可以随时改变印刷图像(即完成的结构)。在丝网印刷方法中必须首先制造新掩模。重要的应用领域涉及特别是由银制成的导电结构的经印刷电子产品的领域。经印刷电子产品由于贵金属特征而具有高导电性和同时具有低腐蚀倾向。

[0003] 在以流体状态加工银或其它金属时,存在两种基本概念。一方面可以将经稳定的纳米颗粒分散在有机溶剂中或水中。然而发现,当颗粒的直径超过喷嘴直径的约 5% 时,在喷墨印刷方法中颗粒倾向于堵塞喷嘴。此外需要相对高的温度以烧结经稳定的纳米颗粒。这样的温度并不与所有基材相容。

[0004] 第二种可能性是使用金属油墨,即含金属的分子或颗粒在相应溶剂中的溶液。通过使用采用纳米范围内的金属颗粒填充的油墨能够例如借助于喷墨技术印刷几乎具有任意几何形状的细长导电轨道。然而在此还必须例如通过粉碎然后烧结从而将含金属的分子转化成金属,这限制了基材的选择。因此在柔性聚合物基材的情况下,烧结温度是关键的方法参数。

[0005] W02008/038976 中公开了用于制备导电结构的糊状羧酸银配制剂。所述专利申请涉及有机银络合物,其中包含氨基和羟基的有机配体以 2:1 的当量比结合至脂族羧酸银。同样公开了导电糊剂,所述导电糊剂包含由氧化银粉、银粉末和银片组成的银源,以及有机银络合物,其中具有氨基和羟基的有机配体结合至有机银络合物。有机银络合物在溶剂中具有高溶解度并且在室温时以液体状态存在。因此在具有所述络合物的导电糊剂中不必或仅以少量添加额外的溶剂。由此可以升高银含量。具有络合物的导电糊剂还具有高粘度、高稳定性而无需额外的分散剂,并且同时可以在工业上简单地使用。然而不可以借助喷墨印刷方法采用这种导电糊剂建立结构,因此必须诉诸丝网印刷方法。

[0006] 文献 W0-2003/038002 和 US-A-2005/0078158 描述了具有银纳米颗粒的制剂,所述银纳米颗粒尤其用纤维素甲基羧酸钠稳定。然而在该文献中描述了例如通过热或絮凝剂进行后处理的必要性,但是没有描述由制剂获得的微结构的加工温度和电导率。所公开的制剂的银颗粒的含量不超过 1.2 重量%。其描述了在银份额升高时粒径增加并且在数小时之内产生银颗粒的沉淀。其同样描述了,由于所得制剂的粘度剧烈升高,所述制剂不适合用于喷墨印刷。

[0007] 在专利文献 US 7 615 111 B2 中描述了水基银纳米颗粒颜料,其与载体和与至少一种其它着色剂或颜料组合成油墨组合物。所述其它着色剂和银纳米颗粒颜料在其组合成

油墨组合物之前也可以分别与单独的载体混合。US 7 615 111 B2 的油墨组合物应当适合喷墨印刷并且适合在基材上制备导电或金属光泽的涂层。

[0008] 此外需要用于制备导电结构的特别适合喷墨印刷（喷墨技术）的可印刷的油墨制剂。此外根据本发明应实现如下目的：油墨制剂在低的后处理温度和尽可能短的热处理中已经产生电导率，使得即使在由热敏性材料制成的基材上（例如塑料基材如聚碳酸酯基材上）也能够制备导电结构。此外期望的是，这样的油墨制剂可以在更长的时间内稳定储存并且因此即使在储存之后仍然特别适合喷墨印刷。本发明的可供选择的目的在于，实现在柔性基材上制备柔性导电结构。

[0009] 本发明的主题是用于制备导电结构的含银水性油墨制剂，其中所述油墨制剂以单组份体系或双组份体系的形式提供，所述双组份体系由以下组成

[0010] - 至少包含有机溶剂、添加剂和水的载体组分 A，和

[0011] - 作为组分 B 的至少包含液体分散剂和经静电稳定的银纳米颗粒的银纳米颗粒溶胶，

[0012] 并且由组分 A 和 B 组成的油墨制剂至少包含

[0013] a) 1-50 重量 % 的有机溶剂，

[0014] b) 0.005-12 重量 % 的添加剂，和

[0015] c) 40-70 重量 % 的水，

[0016] 以及

[0017] d) 15-50 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒，

[0018] 其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

[0019] 优选地，由组分 A 和 B 组成的油墨制剂至少包含

[0020] a) 1-50 重量 % 的有机溶剂，

[0021] b-1) 0.1-1.5 重量 % 的非离子型表面活性剂，

[0022] b-2) 0.005-2.0 重量 % 的离子型表面活性剂，

[0023] b-3) 0.01-2.0 重量 % 的粘结剂，

[0024] b-4) 0.05-2.0 重量 % 的湿润剂，

[0025] b-5) 0.0-3.0 重量 % 的其它油墨添加剂，和

[0026] c) 40-70 重量 % 的水，

[0027] 以及

[0028] d) 15-50 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒

[0029] 其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

[0030] 特别优选地，由组分 A 和 B 组成的油墨制剂至少包含

[0031] a) 10-50 重量 % 的有机溶剂，

[0032] b-1) 0.1-1.5 重量 % 的非离子型表面活性剂，

[0033] b-2) 0.005-2.0 重量 % 的离子型表面活性剂，

[0034] b-3) 0.01-2.0 重量 % 的粘结剂，

[0035] b-4) 0.05-2.0 重量 % 的湿润剂，

[0036] b-5) 0.0-3.0 重量 % 的其它油墨添加剂，和

[0037] c) 40-70 重量 % 的水，

[0038] 以及

[0039] d) 15-25 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒,

[0040] 其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

[0041] 根据本发明,载体组分 A 也被称为组分 A、载体或载体组分(油墨载体)。

[0042] 根据本发明,首先鉴于用于形成导电结构的油墨制剂的低后处理温度来进行合适的有机溶剂的选择。换言之,根据本发明特别适合和优选这样的溶剂,所述溶剂在约 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下可以通过热处理而除去。

[0043] 作为合适的有机溶剂,优选考虑一元或多元醇,特别优选一元或多元 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -醇,例如乙醇、乙二醇、异丙醇、正丙醇、1,2-丙二醇、正丁醇、异丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇和 2-甲基-1-丁醇。根据本发明,优选使用 1,2-丙二醇作为有机溶剂 a)。根据本发明,优选基于全部油墨制剂计以 15-30 重量 % 的浓度,例如以 20 重量 % 的浓度使用有机溶剂。

[0044] 载体包括至少一种有机溶剂以及添加剂和水,其中在一个非常特别优选的实施方案中,所述有机溶剂为 1,2-丙二醇。

[0045] 油墨制剂的其它油墨添加剂 b-5) 优选选自表面活性物质、颜料、消泡剂、光稳定剂、增白剂、腐蚀抑制剂、抗氧化剂、灭藻剂、增塑剂、增稠剂和缓冲剂,其中所述列举并不是穷举。

[0046] 根据本发明,组分 B 也被称为银纳米颗粒溶胶(Ag-溶胶)。根据本发明,银纳米颗粒溶胶包含至少一种液体分散剂和用静电分散体稳定剂稳定的银纳米颗粒,根据本发明,所述用静电分散体稳定剂稳定的银纳米颗粒被称为经静电稳定的银纳米颗粒或静电银纳米颗粒。

[0047] 用于银纳米颗粒溶胶的一种或多种液体分散剂优选为水或包含水和有机溶剂(优选水溶性有机溶剂)的混合物。特别优选地,一种或多种液体分散剂为水或由水与醇、醛和/或酮形成的混合物,特别优选为水或由水与具有至多 5 个,优选与具有至多 4 个碳原子的一元或多元醇(例如一元或多元 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -醇,例如乙醇、乙二醇、异丙醇、正丙醇、1,2-丙二醇、正丁醇、异丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇和 2-甲基-1-丁醇,优选一元或多元 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或乙二醇)、具有至多 4 个碳原子的醛(例如甲醛)和/或具有至多 4 个碳原子的酮(例如丙酮或甲基乙基酮)的混合物。非常特别优选的分散剂为水。

[0048] 为了静电稳定银纳米颗粒,在制备银纳米颗粒溶胶时添加至少一种静电稳定的分散体稳定剂。在本发明的意义上,静电分散体稳定剂被理解为这样的稳定剂,由于所述稳定剂的存在,为银纳米颗粒赋予排斥力,并且由于所述排斥力而不再倾向于聚集。因此,由于静电分散体稳定剂的存在和作用而在银纳米颗粒之间产生静电排斥力,所述静电排斥力抵抗促进银纳米颗粒聚集的范德华力。

[0049] 通过借助静电排斥而稳定银纳米颗粒还实现了:可以由根据本发明的有利的稳定油墨制剂以简单的方式和方法在基材上制备导电结构或表面涂层。通过本发明能够更迅速地并且在经涂布表面的更低热负荷的情况下获得结构和表面涂层。

[0050] 在本发明的范围内,银纳米颗粒被理解为例如具有借助动态光散射测量的小于 100nm,优选小于 80nm 的 d_{50} -值的银纳米颗粒。例如 Brookhaven Instrument Corporation 公司的 ZetaPlus Zeta Potential Analyzer 适用于借助动态光散射的测量。

[0051] 根据本发明,油墨制剂可以以单组份体系或双组份体系的形式提供。换言之,油墨制剂可以以两个单独制备的组分 A 和 B 的形式有利地首先单独储存,然后在使用位置或利用位置 (pou= 使用点) 由两种组分 A 和 B 组合 (例如混合) 而成。两种根据本发明的单独组分 A 和 B 在合适的条件下在数月之内出人意料地储存稳定。由两种单独组分 A 和 B 混合在一起的油墨制剂可以有利地在数天 (例如一周) 内在建议的 5-10°C 的温度范围内稳定储存。

[0052] 根据本发明,稳定或储存稳定被理解为:基本上不出现颗粒的聚集和 / 或沉淀或者基本上不出现油墨制剂的粘度的升高。储存稳定还表示即使在储存时间之后,用于制备油墨制剂的组分 A 和 B 和所产生的油墨制剂仍然特别适合用于喷墨技术,即用于喷墨印刷。因此根据本发明例如能够避免喷墨印刷头上的阻塞喷嘴的问题。

[0053] 在根据本发明的实施方案中,用于银纳米颗粒的静电稳定的分散体稳定剂可以为具有至多 5 个碳原子的二羧酸或三羧酸或其盐。选择用于银纳米颗粒的所述静电分散体稳定剂的作用在于,例如相比于通过使用聚合物稳定的银纳米颗粒分散体的制剂,根据本发明的用于形成导电结构的油墨制剂需要更低的后处理温度和更短的热处理时间。

[0054] 用于稳定银纳米颗粒的特别优选的静电分散体稳定剂为柠檬酸或柠檬酸盐,例如柠檬酸锂、柠檬酸钠、柠檬酸钾或四甲基柠檬酸铵。根据本发明,非常特别优选使用柠檬酸盐,例如柠檬酸锂、柠檬酸钠、柠檬酸钾或四甲基柠檬酸铵,作为静电分散体稳定剂。在水性分散体中,盐类静电分散体稳定剂基本上解离为其离子形式存在,其中各个阴离子产生静电稳定作用。

[0055] 上述静电分散体稳定剂相比于聚合物和纯粹通过表面覆盖进行空间稳定的分散体稳定剂来说也是有利的,因为所述静电分散体稳定剂促进分散体中银纳米颗粒的 ζ 电势的形成,但是同时不造成或仅造成随后由用分散体制备的油墨制剂和由其获得的导电结构或表面涂层中的银纳米颗粒的可忽略的低空间位阻。

[0056] 在油墨制剂中使用柠檬酸盐作为静电分散体稳定剂是特别有利的,因为柠檬酸盐在约 150°C 的相对低的温度下已经熔融或者在超过 175°C 的温度下分解。

[0057] 为了进一步改进由根据本发明的油墨制剂获得的导电结构或表面涂层,可以期望的是,不仅基本上除去分散剂和溶剂,而且也基本上除去静电分散体稳定剂,因为静电分散体稳定剂相比于银纳米颗粒具有降低的电导率并且因此可能略微影响所得结构或涂层的比电导率。由于柠檬酸盐的上述性质,这可以以简单的方式通过加热而实现。

[0058] 在根据本发明的油墨制剂的另一个实施方案中,至少一种非离子型表面活性剂 b-1) 选自烷基苯基聚氧化乙烯 (可获自 Rohm&Haas Co. 公司)、聚氧化乙烯-嵌段-共聚物、炔属聚氧化乙烯、聚氧化乙烯 (POE)-酯;聚氧化乙烯-二酯;聚氧化乙烯-胺;聚氧化乙烯-酰胺和二甲聚硅氧烷共聚醇。特别优选的是炔属聚氧化乙烯,例如 **Surfynol[®]** SEF, 其可获自 Air Products 公司。特别使用一种或多种非离子型表面活性剂以调节根据本发明的油墨制剂在合适范围内的表面张力。

[0059] 在根据本发明的油墨制剂的另一个实施方案中,至少一种离子型表面活性剂 b-2) 可以优选选自基于磺酸盐的表面活性剂、基于膦酸盐的表面活性剂或羧酸盐。然而根据本发明,表面活性剂 b-2) 特别优选选自基于磺酸盐的表面活性剂,例如 1,2-双-(2-乙

基己氧基羰基)-1-乙烷磺酸钠(AOT)、烷基-二磺化-二苯基氧-二钠盐,例如可以Dowfax™2A1(The Dow Chemical Company)商购获得的单烷基-和二烷基-二磺化-二苯基氧-二钠盐、烷基二苯基氧二磺酸盐(可以Dow Chemical Company的Dowfax™8390商购获得)、Polyfox™136A、Polyfox™156(Omnova公司)或阴离子型氟代-表面活性剂,例如**Zonyl**® FS62(duPont de Nemour公司)。

[0060] 阴离子型氟代表表面活性剂(例如**Zonyl**® FS62)即使在油墨制剂所力争达到的长储存时间内仍然特别有利,并且在与根据本发明所使用的经静电稳定的银纳米颗粒的共同作用方面相容。

[0061] 基于磺酸盐的表面活性剂,例如Polyfox™136A、Polyfox™156(Omnova公司),或阴离子型氟代-表面活性剂,例如**Zonyl**® FS62(duPont公司),也可以有利地在根据本发明的油墨制剂中充当和用作流平剂或整平剂。

[0062] 基于磺酸盐的表面活性剂,优选烷基-二磺化-二苯基氧-二钠盐或烷基二苯基氧二磺酸盐,例如Dowfax™2A1或Dowfax™8390,在与非离子型表面活性剂共同使用时有利地显示出在所得油墨制剂的性能方面(特别是在墨滴形成和墨滴形状、墨滴喷射和避免或减少坑洞形成方面)的协同作用。

[0063] 根据本发明还有可能使用基于膦酸盐的表面活性剂(例如**Zonyl**® FSP)或羧酸盐(例如**Zonyl**® FSA)或N-烷基肌氨酸盐作为离子型表面活性剂,其中相比于此优选基于磺酸盐的表面活性剂,如上所述。

[0064] 作为粘结剂b-3),优选考虑聚乙烯基吡咯烷酮或嵌段共聚醚和具有聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚醚。在根据本发明的油墨制剂的优选的实施方案中,粘结剂b-3)为聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)。PVP例如以BASF公司的PVP-K15可商购获得。在根据本发明的油墨制剂中,粘结剂可以例如以0.01-1.5重量%,优选0.05-1.0重量%,例如0.15重量%的量使用。

[0065] 在本发明的另一个实施方案中,至少一种湿润剂e)可以为非离子型表面活性剂,例如聚氧化乙烯-嵌段-共聚物,例如BASF公司的**Pluronic**® PE10400。在油墨制剂中,湿润剂可以优选以0.05-1.5重量%的量,优选0.1-1.0重量%的量,例如以0.12重量%的量使用。

[0066] 根据本发明的油墨制剂显示出不同基材表面的出色的湿润,并且因此可以施涂在大量基材上,例如塑料基材,例如聚碳酸酯(例如**Makrofol**® DE-1)、聚氯乙烯(PVC),或聚酯,例如PET、PETG、PBT、PBTG或PEN,包括污染表面和低能量表面。

[0067] 在根据本发明的油墨制剂的另一个实施方案中,作为溶剂的水的优选用量为基于油墨制剂的总量计50-65重量%,例如55-62重量%。根据本发明,优选水作为溶剂,因为水廉价、不可燃并且无损健康。

[0068] 根据本发明还有可能(然而不那么优选)的是,溶剂选自乙醇、乙腈、四氢呋喃、二噁烷、二甲亚砜、芳族胺、单烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、单烷醇胺、二烷醇胺和/或三烷醇胺,和这些溶剂与水的混合物。上述溶剂具有相对低的蒸汽压,从而在蒸发出溶剂之后几乎

不出现和 / 或可以通过合适的清洗周期迅速消除由于残余物质造成的喷墨印刷头的喷嘴的阻塞。

[0069] 在本发明的另一个实施方案中,油墨制剂的表面张力可以为 $\geq 20\text{mN/m}$ 至 $\leq 70\text{mN/m}$ 。表面张力可以借助悬滴法测定。为此合适的是例如所谓的Krüss公司的K100型张力计。油墨制剂的表面张力有可能例如在 $\geq 25\text{mN/m}$ 至 $\leq 35\text{mN/m}$ 或 $\geq 26\text{mN/m}$ 至 $\leq 33\text{mN/m}$ 的范围内,例如在 $\geq 29\text{mN/m}$ 至 $\leq 31\text{mN/m}$ 的范围内。具有这样的表面张力的油墨可以在喷墨印刷机中良好工作。采用所述油墨还可以在极性基材例如玻璃、聚酰亚胺或聚对苯二甲酸乙二醇酯上良好呈现即使小的结构。可以例如通过油墨制剂中的非离子型表面活性剂的选择和浓度来调节表面张力。

[0070] 在另一个实施方案中,根据本发明的油墨制剂的粘度可以为 $\geq 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 100\text{mPa}\cdot\text{s}$,优选至 $\leq 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。粘度可以借助标准DIN51562的部分1或者采用商业通用的旋转粘度计在所选择的的剪切速度下测定。粘度例如可以在 $\geq 1.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 2.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。根据本发明还有可能的是,粘度例如在 $\geq 3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内。具有这样的粘度的油墨可以在喷墨印刷机中良好地工作。

[0071] 关于根据本发明的油墨制剂的其它特征,在此明确参考与根据本发明的方法和根据本发明的用途相关的描述。

[0072] 本发明还涉及用于制备根据本发明的油墨制剂的方法,其中分开制备如下两种组分

[0073] - 至少包含有机溶剂、添加剂和水的载体组分A,和

[0074] - 作为组分B的至少包含液体分散剂和经静电稳定的银纳米颗粒的银纳米颗粒溶胶,

[0075] 然后使其合并,使得由此获得的油墨制剂至少包含

[0076] a) 1-50 重量 % 的有机溶剂,

[0077] b) 0.005-12 重量 % 的添加剂,和

[0078] c) 40-70 重量 % 的水,

[0079] 以及

[0080] d) 15-50 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒

[0081] 其中在每种情况下油墨制剂的全部份额的总和为 100 重量 %。

[0082] 组分B(银纳米颗粒溶胶)在此基于组分B的总重量计优选以 15 至 65 重量 %,特别优选 18 至 55 重量 %,非常特别优选 20 至 50 重量 % 的量包含经静电稳定的银纳米颗粒。

[0083] 静电分散体稳定剂基于组分B中的银纳米颗粒的银的重量计,优选以 0.5 至 5 重量 % 的量,特别优选以 1 至 3 重量 % 的量包含在组分B(银纳米颗粒溶胶)中。

[0084] 银颗粒溶胶可以例如通过在液体分散剂中在静电分散体稳定剂的存在下还原银盐 and 任何后续纯化步骤和浓缩步骤进行制备。合适的还原剂在此优选为硫脲、羟丙酮、硼氢化物、柠檬酸铁铵、对苯二酚、抗坏血酸、连二亚硫酸盐、甲醛次硫酸、二硫化物、甲脒亚磺酸、亚硫酸、肼、羟胺、乙二胺、四甲基乙二胺和 / 或硫酸羟胺。特别优选的还原剂为硼氢化物。非常特别优选的还原剂为硼氢化钠。合适的银盐例如和优选为硝酸银、乙酸银、柠檬酸银。特别优选为硝酸银。

[0085] 组分A) 可以例如通过简单混合有机溶剂、添加剂和水的单独组分制备。

[0086] 关于根据本发明的用于制备根据本发明的油墨制剂的方法的其它优选特征,在此明确参考与根据本发明的油墨制剂及其用途相关的描述。

[0087] 根据本发明的油墨制剂的这样的方法提供的优点在于更好的储存稳定性,因为根据本发明的油墨制剂有利地可以首先以两个单独制备的组分 A 和 B 的形式单独储存,然后在使用位置或利用位置 (pou= 使用点) 才由两种组分 A 和 B 合并 (例如混合) 而成。根据本发明的两种单独组分 A 和 B 在合适的条件下在数月之内出人意料地储存稳定。

[0088] 本发明还涉及用于在基材上制备导电结构和 / 或涂层的方法 (下文称为根据本发明的方法), 所述方法包括如下步骤

[0089] A) 提供基材,

[0090] B) 特别借助印刷, 优选借助喷墨印刷在基材的至少一个表面上施涂根据权利要求 1 至 9 任一项所述的油墨制剂,

[0091] C) 干燥油墨制剂并且热处理经印刷的基材。

[0092] 导电结构和 / 或涂层在此特别为具有大于 $1 \cdot 10^6 \text{S/m}$ 的电导率的结构和表面涂层。特别地, 经印刷、经干燥和经表面处理的油墨制剂也可以实现比 $5 \cdot 10^6 \text{S/m}$ 更好 (例如 $7 \cdot 10^6 \text{S/m}$) 的电导率。

[0093] 根据本发明, 在 A) 中提供的基材可以由电绝缘或弱电导率、特别也是柔性的材料形成的基材。其例如可以由玻璃或塑料制成的物品, 例如玻璃板或塑料箔。

[0094] 作为用于所述基材的塑料, 可以例如考虑热塑性塑料。其可以为例如基于二元酚的聚碳酸酯或共聚碳酸酯, 聚丙烯酸酯或共聚聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或共聚甲基丙烯酸酯, 例如和优选聚甲基丙烯酸甲酯, 具有苯乙烯的聚合物或共聚物, 例如和优选透明聚苯乙烯或聚苯乙烯丙烯腈 (SAN), 热塑性聚氨酯, 以及聚烯烃, 例如和优选聚丙烯类、聚氯乙烯类或基于环状烯烃的聚烯烃 (例如 **TOPAS®**, Hoechst), 对苯二甲酸的缩聚物或缩共聚物, 例如和优选聚对苯二甲酸乙二醇酯或共聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET 或 CoPET), 二醇改性的 PET (PETG) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT 或 CoPBT), 聚酰亚胺, 聚酰胺或上述物质的混合物。

[0095] 步骤 B) 中的根据本发明的油墨制剂的施涂可以特别借助印刷方法 (优选借助喷墨印刷) 以具有结构的形式或者以平面施涂的方式进行。合适的喷墨印刷方法包括例如热喷墨印刷 (thermal inkjet printing)、压电喷墨印刷 (piezoelectric inkjet printing) 或连续和按需滴墨的喷墨印刷 (continuous inkjet printing, DOD-inkjet printing)。

[0096] 步骤 C) 中的油墨制剂的干燥和热处理可以有利地在一个步骤中进行, 并且尤其以烧结方式在有利的温和温度下通过除去溶剂来进行。根据本发明, 步骤 C) 也可以包括光照低温烧结和 / 或借助于微波或激光而进行。

[0097] 在所述方法的另一个实施方案中, 基材优选包括这样的材料, 所述材料选自玻璃、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、PVC 和 / 或聚酰胺, 特别优选玻璃、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC) 和 / 或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。这些材料可以良好印刷并且可以容易地进一步功能化, 其中合适材料的列举并不是穷举。

[0098] 在根据本发明的方法的实施方案中, 热处理可以在至少大于 40°C , 优选在 80°C 至 180°C 的温度范围内, 非常特别优选在 120°C 至 160°C 的范围内, 例如 130°C 或 140°C 的温度进行。所选择的温度或所选择的温度范围在此可以有利地保持低于所使用的基材材料的软

化点并且与其匹配。因此有利地也能够使用根据本发明的方法从而在热敏性基材（例如聚碳酸酯箔）上制备导电结构。

[0099] 根据本发明有利的是，在步骤 C) 的热处理的期间即使在低热负荷下也能够基材（例如玻璃载体和塑料箔，例如聚碳酸酯箔）上获得极好粘着的导电结构和涂层。

[0100] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中，步骤 C) 中的热处理可以进行 5 分钟至 1 天的时间，优选 5 分钟至 1 小时的时间，特别优选 7 分钟至 20 分钟的时间，例如 10 分钟或 15 分钟的时间。特别对于柔性导电结构和涂层的制备，根据本发明提出的步骤 C) 中的短热处理时间是有利的。

[0101] 关于根据本发明的方法的其它特征，在此明确参考与根据本发明的油墨制剂及其用途相关的描述。

[0102] 本发明还涉及特别是借助印刷方法由根据本发明的如上描述的油墨制剂在基材上可获得的导电结构和 / 或涂层。在此，可以独立或彼此组合地使用油墨制剂的不同实施方案从而制备导电结构和 / 或涂层。

[0103] 有利地，由根据本发明的油墨制剂形成的导电结构或涂层（例如导体轨道）可以在机械上是柔性的，使其即使在基材材料伸长时也保持导电性。特别地，导电结构或涂层也可以在常见基材（例如聚碳酸酯）上具有特别好的粘着。

[0104] 本发明还涉及根据本发明的油墨制剂作为喷墨印刷机的油墨和 / 或用于在基材上制造导电结构和 / 或导电涂层的用途。特别也可以采用根据本发明的油墨制剂涂布柔性基材。关于根据本发明的用途的其它特征和优点，明确参考上述油墨制剂以及根据本发明的方法。

[0105] 本发明的另一个主题为特别是借助印刷方法，优选借助喷墨印刷由根据本发明的油墨制剂在基材上可获得的导电结构和 / 或涂层。所述导电结构可以例如为导体轨道、天线元件、传感器元件或用于与半导体构件接触的连接件。根据本发明还可想到根据本发明的油墨制剂在柔版印刷或气溶胶喷射印刷中的应用。

[0106] 本发明的另一个主题为特别是通过根据本发明的方法，特别是借助根据本发明的油墨制剂获得的导电结构和 / 或涂层。

[0107] 根据本发明的方法也可以有利地用于制备柔性导电结构，所述柔性导电结构即使在基材的伸长或弯曲时也可以保持其导电性并且还可以显示出在基材上的良好粘着。

[0108] 在所述方法的另一个实施方案中，在喷墨印刷时优选在压电操作的印刷头中实现墨滴形成。在此借助于压电作用通过油墨喷嘴壁在高压喷嘴的油墨体积中产生声波，所述声波在喷嘴的开口处造成墨滴在印刷基材的方向上的抛射。对于功能性油墨的热稳定性，压电头的优点在于与油墨相对温和地相互作用。

[0109] 在压电技术中液滴形成的影响参数为油墨本身中的声音速率，参与的材料之间的界面张力和油墨的粘度。此外可以通过在压电晶体上施加的控制电压（波形）随时间的变化影响液滴尺寸、液滴速率和液滴形状并且因此影响印刷品质。致力于球状液滴形状而无卫星液滴。液滴尺寸和液滴速率连同印刷头与基材的相对移动决定了印刷系统的分辨率、轮廓清晰度和印刷速度。

[0110] 具有所述性能的压电喷墨法特别适用于油墨的印刷，借助于此可以在不同基材上以图象形式产生结构化的功能层。在油墨成分的选择和液滴形成的优化中存在广泛的改变

可能性。因此压电技术允许使用大量功能性材料从而进行针对性的结构化沉积。

[0111] 在所述方法的另一个实施方案中,压电操作的印刷头以 $\geq 1\text{V}$ 至 $\leq 40\text{V}$ 的驱动电压和 $\geq 1\mu\text{s}$ 至 $\leq 20\mu\text{s}$ 的脉冲宽度操作。驱动电压也可以在 $\geq 10\text{V}$ 至 $\leq 20\text{V}$ 或 $\geq 14\text{V}$ 至 $\leq 18\text{V}$ 的范围内。脉冲宽度也可以在 $\geq 3\mu\text{s}$ 至 $\leq 10\mu\text{s}$ 或 $\geq 6\mu\text{s}$ 至 $\leq 7\mu\text{s}$ 的范围内。

[0112] 下文进一步借助实施例并且参考附图进一步解释本发明而不将本发明限制于此。附图在此显示了:

[0113] 图1在10分钟的热处理时间下,由根据实施例2的油墨制剂可获得的涂层的电导率与烧结温度的关系的图表,和

[0114] 图2在15分钟的热处理时间下,由根据实施例3的油墨制剂可获得的涂层的电导率与烧结温度的关系的图表。

实施例

[0115] 实施例1

[0116] 银纳米颗粒溶胶(Ag-溶胶;组分B)的制备

[0117] a) 在具有2l容量的烧瓶中预置1l蒸馏水。然后在搅拌下添加100ml0.7重量%的柠檬酸三钠溶液,之后添加200ml0.2重量%的硼氢化钠溶液。向所获得的混合物中在搅拌下于1小时的时间内以0.2l/h的体积流量缓慢地计量添加0.045摩尔硝酸银溶液。在此形成根据本发明的分散体(Ag-溶胶),所述分散体然后通过渗滤进行纯化并且浓缩成基于分散体的总重量计32.0重量%固体含量的经柠檬酸盐稳定的银纳米颗粒。

[0118] b) 重复银纳米颗粒溶胶的制备,其中根据本发明的分散体(Ag-溶胶)通过渗滤进行纯化并且浓缩成基于分散体的总重量计32.6重量%固体含量的经柠檬酸盐稳定的银纳米颗粒。

[0119] 实施例2

[0120] 包含22重量%的经静电稳定的银纳米颗粒的油墨制剂的制备

[0121] 将表1中所述的反应物以所述顺序1-6混合成组分A并且搅拌30分钟。反应物例如以水溶液的形式以给出的商标名可商购获得:1,2-丙二醇和PVP15(Sigma Aldrich)、

Pluronic[®] PE10400(BASF)、Dowfax[™]8390(DOW Chemical Company)、**Surfynol[®]** 465(Air products),并且用去离子水补充成组分A。在恒定搅拌下将作为载体的组分A以滴加的方式添加到12.5g来自实施例1a)的Ag-溶胶(组分A)中。搅拌混合物2至3小时。

[0122] 表1

[0123]

添加顺序	反应物	以[g]表示的份额	反应物浓度[%]	在油墨制剂中的浓度[重量%]
1	1,2 丙二醇	4.00	100.00	20.00
2	Surfynol [®] 465	0.50	20.00	0.50
3	Dowfax [™] 8390	0.15	20.00	0.15
4	PVP-K15	0.30	10.00	0.15
5	Pluronic [®] PE 10400	0.24	10.00	0.12
6	去离子水	2.30		59.10
7	Ag-溶胶(组分 B)	12.50	32.00	22.00
		Σ 20		Σ 100

[0124] 如此制备的油墨制剂在 20℃ 具有采用 Physica 公司的 MCR301 型流变仪在 1/s 的剪切速度下测得的 3-4mPa·s 的粘度和 29-31mN/m 的表面张力。pH- 值为 6.5。因此根据本发明无需例如采用水性 KOH、NaOH 或采用 DMEA 任选可能地调节 pH- 值。通过上述特征其适合于喷墨印刷。

[0125] 完成的油墨制剂可以在 5-10℃ 下稳定储存 7 天。可以借助喷墨印刷和随后在 140℃ 下烧结在 Makrofol DE1-1-箔上和在玻璃基材上获得导电结构。

[0126] 实施例 3

[0127] 包含 18 重量 % 的经静电稳定的银纳米颗粒的油墨制剂的制备

[0128] 首先将表 1 中所述的反应物以所述顺序 1-7 混合成组分 A 并且搅拌 30 分钟。反应物以给出的商标名例如以水溶液的形式可商购获得：1,2- 丙二醇和 PVP K15(Sigma Aldrich)、**Pluronic[®]** PE10400 (BASF)、Dowfax[™]8390 (DOW Chemical Company)、**Surfynol[®]** 465 (Air products), 并且用去离子水补充成总共 20g (组分 A)。在恒定搅拌下将作为载体的组分 A 以滴加的方式添加至 12.5g 来自实施例 1b) 的 Ag- 溶胶 (组分 A) 中。搅拌混合物 2 至 3 小时。

[0129] 表 2

[0130]

添加顺序	反应物	以[g]表示的份额	反应物浓度[%]	在油墨制剂中的浓度[重量%]
1	1,2 丙二醇	4.00	100.00	20.00
2	Surfynol [®] 465	1.00	10.00	0.50
3	Polyfox 136 A (约 30%)	0.020	10.00	0.01
4	Dowfax [™] 8390	0.010	10.00	0.005
5	PVP-K15	0.10	10.00	0.05
6	Pluronic [®] PE 10400	0.20	10.00	0.10
7	去离子水	3.60		61.3
8	Ag-溶胶(组分 B)	11.03	32.64	18.00
		Σ 20		Σ 100

[0131] 如此制备的油墨制剂在 20℃ 下具有借助 Physica 公司的 MCR301 型流变仪在 1/s 的剪切速度下测得的 3-4mPa·s 的粘度和 26-28mN/m 的表面张力。pH- 值为 6.5。因此根据本发明无需例如采用 KOH、NaOH 或 DMEA 任选可能地调节 pH- 值。通过上述特征其适合于喷墨印刷。

[0132] 完成的油墨制剂可以在 5-10℃ 下稳定储存 7 天。可以借助喷墨印刷和随后在 140℃ 下烧结在聚碳酸酯箔 (Makrofol[®] DE1-1- 箔) 上和玻璃基材上获得导电结构。

[0133] 在具有 10pL- 印刷头的 Dimatix Materials Printer DMP2831 中使用来自实施例 2 和 3 的油墨制剂。为了控制, 使用适合所述油墨的具有 16V 的最大电压和 6.5 μs 的脉冲宽度的波形。在印刷时, 印刷头和基材均不加热。

[0134] 实施例 4

[0135] 在测试序列中, 在分别 10 分钟的热处理时间内, 继续研究玻璃基材上的银结构的电导率与烧结温度的关系。借助根据实施例 2 的油墨制剂通过压电喷墨印刷采用 Dimatrix2831 印刷机可获得银结构。结果示于图 1 和表 3 中。在 140℃ 的烧结温度下, 在 10 分钟的热处理时间之后获得以所获得的涂层的以 Ag% 表示的电导率为 10。

[0136] 采用根据本发明的油墨制剂因此可以在相对温和的烧结温度和相对短的热处理下实现经印刷结构的良好电导率。制备了高品质的结构化的涂层, 其电导率接近银的比电导率, 这对于在柔性印刷电子元件领域中的应用来说是特别有利的。

[0137] 表 3

[0138]

烧结温度 [°C]	烧结时间 [分钟]	比电导率 [S/m (*10E6)]	以 Ag%表示的电导率
60	10	0.000262	0.00
80	10	0.000604	0.00
90	10	0.209597	0.32
100	10	0.684247	1.04
110	10	2.507202	3.80
120	10	3.062521	4.64
130	10	5.055523	7.66
140	10	6.610461	10.02
160	10	10.836734	16.42
180	10	11.591584	17.56
200	10	15.421245	23.37

[0139] 实施例 5

[0140] 在测试序列中,在 15 分钟的热处理时间内,继续研究玻璃基材上的银结构的电导率与烧结温度的关系。借助根据实施例 3 的油墨制剂通过压电喷墨印刷采用 Dimatrix2831 印刷机可获得银结构。结果示于图 2 和表 4 中。在 140℃的烧结温度下,在 15 分钟的热处理时间之后实现以 Ag% 表示的 6.8 的电导率。

[0141] 采用根据本发明的油墨制剂因此也可以在相对温和的烧结温度和相对短的热处理下实现经印刷结构的良好电导率。制备了高品质的结构化的涂层,其电导率接近银的比电导率,这对于在柔性印刷电子元件领域中的应用来说是特别有利的。

[0142] 在与实施例 4 对比时显示,采用更高银纳米颗粒浓度的油墨制剂(来自实施例 4)可以在 10 分钟的更短的热处理时间内实现更佳电导率。更佳电导率以及更短的烧结时间对于柔性印刷电子元件的制备和要求来说是有利的。

[0143] 表 4

[0144]

烧结温度 [°C]	烧结时间 [min]	比电导率 [S/m (*10E6)]	以 Ag%表示的电导率
100	15	0.449836	0.68
140	15	4.485007	6.80
180	15	15.432770	23.38
225	15	15.657940	23.72
250	15	21.367166	32.37

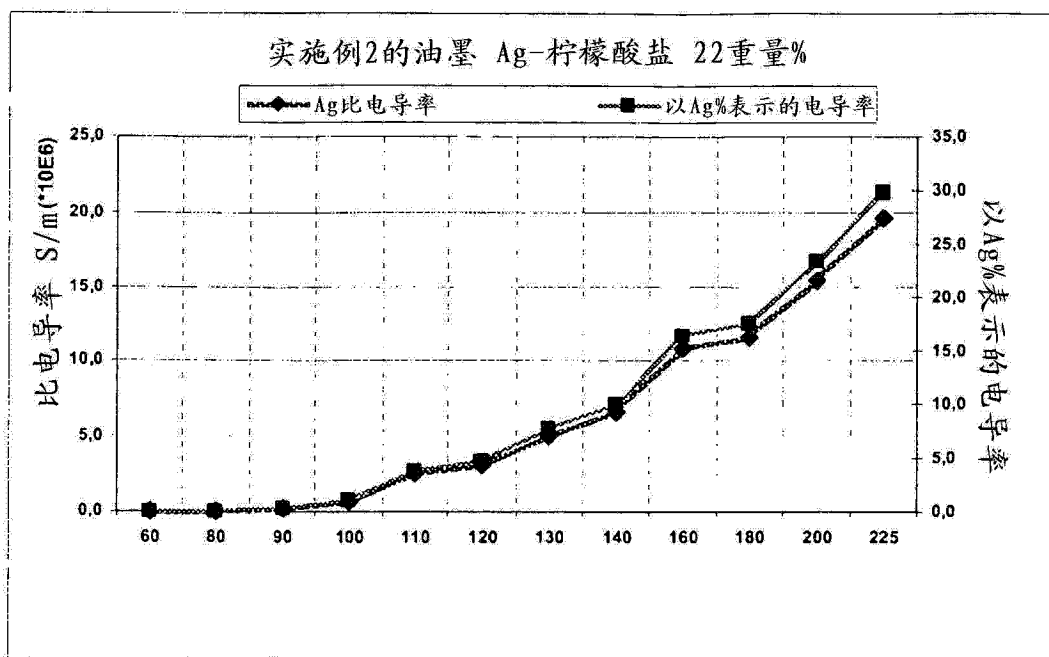


图 1

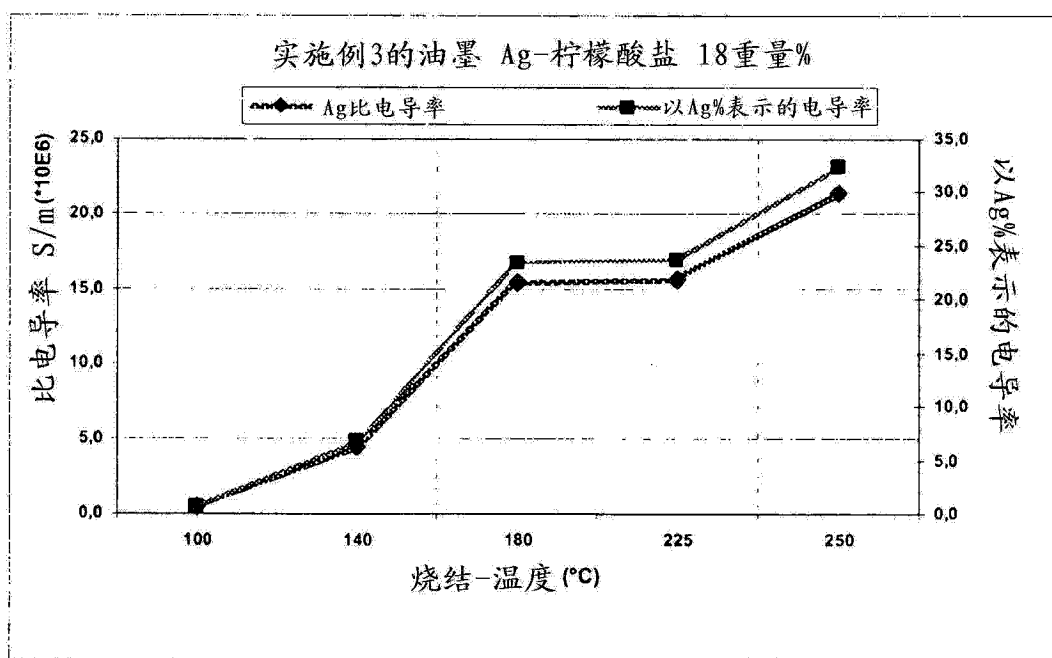


图 2